Aus dem Zahnärztlichen Institut der
Universität Tübingen

Direktor: Professor Dr. Dr. E. Fröhlich

# Zur Resorption von Magnesiumsalzen aus dem Intestinaltrakt und ihr Einfluß auf die renale Calciumausscheidung

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Maier, Wilhelm

aus Neu-Pasua

1960

7054

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549610_0024

Aus dem Zahnärztlichen Institut der

Universität Tübingen

Direktor: Professor Dr. Dr. E. Fröhlich

# Zur Resorption von Magnesiumsalzen aus dem Intestinaltrakt und ihr Einfluß auf die renale Calciumausscheidung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Zahnmedizin

einer Hohen Medizinischen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Maier, Wilhelm

aus Neu-Pasua

Dekan: Professor Dr. Tonutti

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Knappwost

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. E. Fröhlich

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen herzlichsten Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Knappwost für die Überlassung des Themas aussprechen.

Zur Resorption von Magnesiumsalzen
aus dem Intestinaltrakt und ihr Einfluß auf die
renale Calciumausscheidung

## A. Einleitung

Das Magnesium ist für den Menschen ein unentbehrliches und unersetzliches Element und kommt in allen Organen, sowohl extra- als auch intrazellulär, vor. Intrazellulär ist das Magnesium sehr fest gebunden; denn die meisten Zellmembranen sind für das Magnesiumion ziemlich dicht und außerdem liegt wahrscheinlich nur ein ganz kleiner Teil im ionisierten Zustand vor. Der größte Teil des Magnesiums liegt jedoch in komplexer Bindung vor. Durch sein kleines Atomvolumen hat es eine besondere Fähigkeit Komplexe zu bilden (1). Physikalisch - chemisch ist es durch seine starke Wechselwirkung mit seiner Umgebung z. B. mit dem Wasser bemerkenswert. Sie äußert sich in negativen Werten des partiellen Molvolumens, sowie durch starke Einsalzeffekte auf anorganische Festkörper z. B. Calciumoxalat (2). Sein Vorkommen im Chlorophyll, welches erst das Leben höherer Organismen ermöglicht, zeigt ebenfalls seine hervorragende Stellung im Haushalt der Natur.

Das Magnesium ist u. a. ein Bestandteil des Apatits des Knochens und der Zahnhartsubstanzen. Diese können durch einen Ionenaustauschprozeß Magnesiumionen aufnehmen, wobei das Magnesium den Platz des Calciums übernimmt. Scholz (3) deutet die Zunahme des ultrafiltrierbaren Serumcalciums nach Magnesiumzufuhr durch das Ablaufen von permutitartigen Reaktionen, d. h. wechselseitige Verdrängung aus komplexer Bindung. Durch die größere Stabilität des Magnesiumkomplexes wird das Calcium verdrängt und es kommt zu einer Zunahme des ionisierten Calciums. Mit dieser größeren Stabilität des Magnesiumkomplexes erklärt Zörkendörfer (4), daß eine vermehrte Magnesiumzufuhr eine Erhöhung der Calciumausscheidung nach sich zieht, während die Magnesiumausscheidung bei vermehrter Calciumzufuhr praktisch unbeeinflußt bleibt.

Quantitatives ist über diesen Ionenaustauschprozeß nicht bekannt. Weder sind die Austauschgleichgewichte bestimmt worden, noch liegen Daten über den Einfluß auf die Löslichkeit des Apatits vor.

Die chemisch-analytischen Bestimmungen ergaben im Dentin etwa 5% Magnesium bezogen auf das Calcium. Nach einer aus der Literatur zusammengestellten Übersicht über die Zusammensetzung menschlicher Zähne von Cremer (5), entnehmen wir für das Dentin 25, 86% Ca und 1, 24% Mg der Trockensubstanz. Schönwolf (6) fand für intakte ganze Zähne, dessen Schmelz unverfärbt war, einen Durchschnitt von 28, 866% Ca und 0, 6324% Mg. Bemerkenswert ist aber, daß der Calciumgehalt kariöser Zähne nur etwa 0, 5% - 1, 0% niedriger, der Mag-

nesiumgehalt jedoch um etwa das Doppelte erhöht ist. Ähnliche Verhältnisse haben wir auch am Knochen. Gassmann (7) fand im gesunden Knochen 0,10% Mg, im rachitischen dagegen 0,74 % Mg. Der Magnesiumanteil im Serum liegt dagegen wesentlich höher. So beträgt nach Lehnartz (8) der Calciumanteil im Serum etwa 10 mg%, der des Magnesiums etwa 2 mg%. Dies entspricht aber etwa 20% Magnesiumanteile vom Serum - Calcium. Die molare Konzentration des Magnesiums im Serum beträgt demnach nahezu die Hälfte derjenigen des Calciums.

Trotz dieser relativ hohen Magnesiumkonzentration in den Zahnhartsubstanzen bzw. im Serum, ist aber über dessen Einfluß auf pathologische Zustände des Zahnhalteapparates nichts sicheres bekannt. Letterer (9) bemerkt, daß man über die morphische Pathologie des Kalium- und Magnesiumstoffwechsels mehr aus Gründen mangelhafter Methodik als wegen der Bedeutungslosigkeit der beiden Mineralien noch nicht reich an Kenntnissen sei. Eine Reihe von Eigenschaften des Magnesiums lassen einen solchen Einfluß vermuten. So seien nur einige besondere Eigenschaften hervorgehoben:

Durch Magnesium werden verschiedene Fermente aktiviert, u. a. die Phosphomonoesterase, welche eine besondere Rolle bei der Knochenbildung spielt. Ebenso wird die Transphosphatase durch Magnesium aktiviert. Die Glykolyse und die alkoholische Gärung können ohne das Magnesium nicht ablaufen. Auch die Desoxyribonucleasen als spezifische und typische Bestandteile des Zellkernes brauchen zu ihrer Aktivierung das Magnesium. Ihre Tätigkeit hängt nämlich von der Menge, der aus dem Zytoplasma in den Kern eintretenden Magnesiumionen, ab. (Lehnartz (10).

Das Magnesium hat eine direkte Wirkung auf die glatte Muskulatur der Gefäße. Es führt zu einer peripheren Gefäßerweiterung und damit zu einer Senkung des Blutdruckes und zur Lösung von Gefäßspasmen. Nach intravenöser Injektion von Magnesiumsulfat kommt es zu einem Hitzegefühl im Gesicht und zu einer Erweiterung der Hautgefäße.

Das Magnesium hat auch eine thromboseverhindernde Wirkung. So konnte Hakkethal (11) nachweisen, daß nach 120 größeren Operationen in Eunarcon-Magnesium-Narkose kein Fall von Thrombose oder Thromboembolie beobachtet wurden. Weiter beobachtete er, daß im Zusammenhang mit Eunarcon-Magnesium-Narkose entnommenes Blut nach zunächst totaler Gerinnung sich wieder verflüssigte. Nach seiner Meinung kommt es zu der Thrombolyse durch eine Zunahme der Aktivität des fibrinolytischen Fermentes, nachdem der Magnesiumblutspiegel in der Narkose besonders stark ansteigt. Diese Aktivitätszunahme des Fermentes deckt sich mit der allgemeinen Ansicht über die Aktivierung der Fermente durch Magnesiumionen. In vitro dem Blut zugesetztes Magnesiumsulfat zeigt diese Erscheinung nicht.

Insbesondere die spasmolytischen und thrombolytischen Eigenschaften des Magnesiumions scheinen nach Knappwost (2) im Hinblick auf die Durchströmung der Endkapillaren des Zahnfleischsaumes interessant zu sein. Systematische Untersuchungen über den Einfluß beim Menschen liegen nicht vor. Zweifellos hängt dies damit zusammen, daß nur wenig über die Resorption von peroral zugeführten Magnesiumsalzen im Intestinaltrakt bekannt ist. Diese Unsicherheit ist der Durchführung systematischer Arbeiten über den Magnesiumeffekt am Zahnhalteapparat nicht förderlich gewesen.

Nach dem Stand unseres Wissens (Hauschild (12)) ist die Resorption der wasserlöslichen Magnesiumsalzen nicht gleichmäßig und verläuft relativ langsam. Dabei soll das Chlorid schneller als das Sulfat resorbiert werden. Eine Nachweisbare Erhöhung des Magnesiumblutspiegels läßt sich nicht nachweisen. Nichtwasserlösliche Magnesiumsalze werden im Magen teilweise in Chlorid umgewandelt und dann im Darm resorbiert. Es ist bekannt, daß aus dem als Laxans verabfolgten Magnesiumsulfat ein Teil des Magnesiumions resorbiert wird. Die Ausscheidung des resorbierten Magnesiums erfolgt fast ausschließlich durch die Nieren. Nur ein geringer Teil wird mit der Galle wieder in den Darm abgegeben. „Die Magnesiumausscheidung durch die Nieren, soll durch Gaben von Salzsäure gefördert werden. Ein kleiner Teil wird im Körper retiniert.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, nach der Entwicklung einer einwandfreien analytischen Methodik den Magnesium- und Calciumspiegel des Urins nach Einnahme verschiedener Magnesiumsalze zu verfolgen. Wir gingen dabei von der Überlegung aus, daß das im Urin erscheinende Magnesium und Calcium aus dem Intestinaltrakt stammen muß und daß wegen der vom Organismus angestrebten Konstanz der Calcium- und Magnesiumwerte im Serum, die der Organismus durch die Aufnahmekapazität des großen Skelettsystems erreicht, der Magnesium- und Calciumgehalt des 24-Stundenurins ein deutlicheres Abbild der Resorption des Magnesiums aus dem Intestinaltrakt liefert, als die Analysenwerte des Serums.

## B. Experimenteller Teil I

### - Die Analysenmethode -

### 1. Allgemeines:

Der Calcium- und Magnesiumgehalt des normalen Urins erlaubt die Fällung des Calciums als Calciumoxalat, welches manganometrisch bestimmt wird und die Fällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat, das als Magnesiumpyrophosphat gefaßt werden kann. Bei Einhaltung definierter Fällungsmethoden ist eine vollständige Trennung beider Elemente möglich.

Dagegen ist mehrfach beschrieben worden, daß die Fällung des Calciumoxalats in magnesiumhaltigen Lösungen durch einen Einsalzeffekt nicht hinreichend vollständig ist. Um uns von dieser Fehlerquelle frei zu machen und ferner um die lästige Überführung des Magnesiumammoniumphosphats in -pyrophosphat zu umgehen und das Magnesium direkt als ein Hydrat des Magnesiumammoniumphosphats zu fassen, haben wir die $KMnO_4$-Lösung, die zur Titration des Calciumoxalats dient, direkt gegen definierte Calciummengen, gelöst in künstlichem Urin, eingestellt. Ebenso wurde eine Eichkurve zwischen gefundenem Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat und dem künstlichen Urin wirklich zugesetzten Magnesiummengen aufgestellt. Auf diese Weise sind alle denkbaren Fehler, die bei der Bestimmung des Magnesiums und Calciums im normalen Urin auftreten können, durch Eineichen ausgeschaltet.

Dazu war es erforderlich, zunächst definierte Calcium- und Magnesiummengen verschiedener Konzentrationen zu trennen und in Eichkurven festzuhalten. Um den Verhältnissen des natürlichen Urins näher zu kommen, haben wir außerdem einen künstlichen Urin zusammengestellt, der in seiner Zusammensetzung etwa dem eines durchschnittlichen normalen Urins eines gesunden Menschen entspricht. Die hierbei gewonnenen Eichkurven dienten uns dann zur Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehaltes des zur Untersuchung gelangenden Urins.

## 2. Die Calciumbestimmung:

Aus einer salzsauren oxalathaltigen Lösung, wird das Calcium durch Neutralisierung mit Ammoniak als $CaC_2O_4 . H_2O$ abgeschieden und manganometrisch bestimmt. Um eine möglichst vollständige Fällung und gute Zentrifugierbarkeit zu erreichen, wird der Niederschlag bei einer Temperatur von etwa 70° C gefällt und mindestens 6 Stunden in der Lösung belassen; denn "eine Vergröberung des Kornes, d.h. ein Wachsen der Einzelteilchen des Niederschlages auf Kosten kleinerer, die, weil leichter löslich dabei in Lösung gehen, stellt sich von selbst beim Altern des Niederschlages ein" (H. u. W. Biltz (13)). Der Niederschlag wird dann zentrifugiert, das Zentrifugat mit stark verdünnter, 0,1%-iger $(NH_4)_2 . C_2O_4 . H_2O$-Lösung zuletzt nochmals kräftig mit reinem Wasser, gewaschen. Der so gewonnene Niederschlag wird mit heißer 20%-iger $H_2SO_4$ in Lösung gebracht und gegen n/10 $KMnO_4$ titriert.

### a) Fällung des Calciums als $CaC_2O_4 . H_2O$:

"Die nicht mehr als 200 mg Calcium enthaltende Lösung wird in einem Becherglas auf etwa 200 $cm^3$ verdünnt und mit 5 $cm^3$ konzentrierter Salzsäure und eini-

gen Tropfen Methylrotlösung versetzt. Man erhitzt die Flüssigkeit auf etwa 70° C, gibt 3 g $(NH_4)_2$. $C_2O_4$. $H_2O$ (warm gelöst und filtriert) hinzu - hierbei darf sich bereits ein Teil des Niederschlages ausscheiden - und läßt dann halbkonzentriertes Ammoniak unter dauerndem Umrühren langsam zutropfen, bis die Farbe in gelb umschlägt" (H. Lux (14)). Die Lösung bleibt dann mindestens 6 Stunden stehen, um eine vollständige Fällung und gleichzeitige Vergröberung des Kornes zu erreichen.

b) Das Zentrifugieren der Lösung:

In einem 50 $cm^3$ Zentrifugenglas wird der Niederschlag zentrifugiert und gesammelt. Es hat sich erwiesen, daß bei einer Umdrehungszahl von 1000/Minute mindestens 5 Minuten zentrifugiert werden muß. Der so gewonnene Niederschlag im Zentrifugenglas wird zuerst mit etwa 100 $cm^3$ einer 0,1%-igen $(NH_4)_2$. $C_2O_4$ - Lösung, anschließend nochmals mit etwa 100 $cm^3$ reinem Wasser gewaschen. Der am Boden des Zentrifugenglases sitzende Niederschlag muß dabei kräftig aufgewirbelt werden, was mit feinem Strahl erreicht werden kann, um eine gute Waschung zu erzielen. Danach wird jedes Mal zentrifugiert. Die Chloridreaktion ist dann negativ. Nun wird der Niederschlag quantitativ in einen Erlenmeyerkolben gespritzt, das Zentrifugenglas mit siedend heißer 20%-iger $H_2SO_4$ nachgewaschen und ebenfalls in den Erlenmeyerkolben gebracht. Der Niederschlag geht dabei relativ schnell in Lösung. Anschließend wird mit n/10 $KMnO_4$ - Lösung titriert. Die Titration erfolgt bei etwa 50° C.

c) Herstellung der n/10 $KMnO_4$-Lösung:

Bei der Reaktion des Calciumoxalats mit dem Permanganat wird das 7-wertige Mangan im $KMnO_4$ zu 2-wertigem $MnSO_4$ reduziert:

$$2\ KMnO_4 + 5\ CaC_2O_4 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5\ CaO + 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\ CO_2 + 3\ H_2O$$

Zur Herstellung einer äquivalent-normalen Lösung benötigt man also 1/5 Mol $KMnO_4$ im Liter. Das entspricht 3,16 g $KMnO_4$ im Liter für die n/10 $KMnO_4$-Lösung. Um ein Oxydieren von geringen Verunreinigungen im Wasser und damit eine Abnahme der Wirksamkeit der Lösung zu verhindern, ist es notwendig, die hergestellte n/10 $KMnO_4$-Lösung für etwa 1/2 Stunde auf höhere Temperatur zu bringen, um dadurch den Oxydationsvorgang ablaufen zu lassen. Der sich bildende Braunstein muß anschließend durch Filtrieren der Lösung entfernt werden; denn er wirkt katalytisch weiter und der Wirkungsgrad würde zu sehr abnehmen.

Es wurden 3,2 g $KMnO_4$ in einem Liter Wasser gelöst und eine halbe Stunde bei etwa 85° C erhitzt und anschließend durch ein feinporiges Glasfilter filtriert. Die Lösung wurde in einer braunen Flasche mit ungefettetem Glasstöpsel und im Kühlschrank bei etwa +2° C aufbewahrt

d) Die Herstellung von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ für den Urtiter zur Einstellung der n/10 $KMnO_4$-Lösung:

Die Gehaltsbestimmung der n/10 $KMnO_4$-Lösung erfolgt direkt auf Calcium mit $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ in schwefelsaurer Lösung. Zu diesem Zweck haben wir uns das Calciumoxalat selbst hergestellt gemäß:

$$(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 \cdot H_2O + CaCl_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O + 2(NH_4) \cdot Cl + 6\,H_2O$$

Einwaage:

7,167 g $(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 \cdot H_2O$
11,009 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$

Die Substanzen wurden in 100 $cm^3$ Wasser gelöst und zur Fällung des Calciumoxalats tropfenweise zusammengebracht. Anschließend wurde der Niederschlag zentrifugiert, mit etwa 200 $cm^3$ Wasser gewaschen, mit Aceton getrocknet und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Von diesem so gewonnenem Calciumoxalat wurden bestimmte Mengen von definiertem Ca-gehalt entnommen und gegen n/10 $KMnO_4$-Lösung titriert und in einer Eichkurve festgehalten. Wir sind jetzt in der Lage, bei einem bestimmten n/10 $KMnO_4$-Verbrauch sofort den zugehörigen Calciumwert abzulesen. Ein Umrechnungsfaktor entfällt.

e) Eichung der n/10 $KMnO_4$-Lösung:

Tabelle 1

| Einwaage $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (mg) | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ($cm^3$) | Zugehöriger Ca-Wert (mg) |
|---|---|---|
| | 1. Lösung | |
| 10 | 1,26 | 2,7429 |
| 100 | 13,78 | 27,4295 |
| 250 | 33,63 | 68,5737 |
| 500 | 66,97 | 137,1475 |
| 800 | 107,49 | 219,4360 |
| 1000 | 135,47 | 274,2950 |
| | 2. Lösung | |
| (nach Verbrauch der 1. Lösung hergestellt) | | |
| 100,03 | 13,54 | 27,4377 |
| 250,02 | 33,72 | 68,5792 |

Vgl. Abb. 1, 2 und 3.

f) Analysengang für die Aufstellung einer Eichkurve zur Calciumbestimmung:

Es wurden zuerst Lösungen verschiedener Konzentrationen aus $CaCl_2 . 6H_2O$ hergestellt und aus diesen das Calcium bestimmt. Es hat sich aber erwiesen, daß das $CaCl_2 . 6H_2O$ für diesen Analysengang unbrauchbar war, da das Kristallwasser wahrscheinlich nicht in allen Teilen der Substanz konstant ist. Daher wurde zur Calciumbestimmung das $CaCO_3$ gewählt, um genau definierte Calciummengen zu erhalten.

Dieses $CaCO_3$ wurde zuerst mit etwas 10%-iger Salzsäure aufgelöst, danach auf etwa 200 $cm^3$ verdünnt und die Fällung so vorgenommen wie oben beschrieben. Nachdem die Lösung etwa 6 - 8 Stunden stand, wurde der Niederschlag zentrifugiert und in einem 50 $cm^3$ Zentrifugenglas gesammelt, in 20%-iger $H_2SO_4$ gelöst und gegen n/10 $KMnO_4$-Lösung titriert.

Tabelle 2

| Einwaage $CaCO_3$ (mg) | Zugehörige Ca-Menge (mg) | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ($cm^3$) | Ca-gefunden (mg) |
|---|---|---|---|
| | 1. Lösung | | |
| 125,0 | 50,05 | 24,60 | 49,7 |
| 125,0 | 50,05 | 24,75 | 50,0 |
| 75,2 | 30,11 | 14,82 | 29,9 |
| 50,1 | 20,06 | 10,03 | 20,2 |
| 50,0 | 20,02 | 9,95 | 20,0 |
| 25,2 | 10,01 | 4,90 | 10,0 |
| | 2. Lösung | | |
| 125,0 | 50,05 | 24,70 | 50,2 |
| 50,0 | 20,02 | 9,90 | 20,0 |

Vgl. Abb. 4 und 5

## 3. Die Magnesiumbestimmung:

Durch Zusatz von Ammoniak zu einer salzsauren $Mg^{++}$, $NH_4^+$ und $PO_4^{---}$ enthaltenden Lösung, wird $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ gefällt und durch Trocknung zur Wägung gebracht.

Nach H. Lux (14) gehört das Magnesiumammoniumphosphat zu den merklich löslichen Niederschlägen. Die Ausfällung des Magnesiums bei großem $NH_4$-Ionen Überschuß folgt nicht dem Massenwirkungsgesetz, da $NH_4$-Salze durch ihre Pufferwirkung verhindern, daß die Lösung stärker alkalisch wird, andererseits aber liegt der größte Teil der Phosphorsäure in schwach alkalischer Lösung als $HPO_4^{---}$ vor. Die Konzentration von $PO_4^{---}$ wächst aber erst in stark alkalischer Lösung entsprechend: $HPO_4^{---} \longrightarrow H^- - PO_4^{---}$ an. Gleichzeitig wird dann aber auch $Mg_3(PO_4)_2$ ausfallen. Deshalb soll man den Niederschlag in einer annähernd neutralen Lösung entstehen lassen und erst später zur Verringerung der Löslichkeit mehr Ammoniak zugeben.

Da $Mg(NH_4)PO_4$ sich nur zögernd abscheidet, insbesondere bei Anwesenheit von Oxalat, das aber die quantitative Abscheidung nicht verhindert, empfiehlt es sich die Lösung öfters durchzurühren und über Nacht stehenlassen.

### a) Fällung des Magnesiums als $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$:

Nach H. Lux (14) wird die schwach salzsaure Lösung, die nicht mehr als 100 mg MgO enthalten soll, in einem Becherglas auf etwa 150 $cm^3$ verdünnt und mit 10 $cm^3$ Reagenslösung (s. u.), sowie einigen Tropfen Methylrotlösung versetzt. Nun läßt man in der Kälte unter andauerndem Rühren langsam konzentriertes Ammoniak zutropfen, bis die Lösung gelb erscheint. Das Berühren der Wand mit dem Glasstab ist dabei zu meiden. Man rührt bis die Hauptmenge des Niederschlages ausgeschieden ist und verhindert durch tropfenweise Ammoniakzusatz, daß die Lösung dabei wieder stärker sauer wird. Schließlich gibt man noch 5 $cm^3$ konz. Ammoniak zu und rührt öfters durch. Die Lösung bleibt nun über Nacht stehen und wird dann zentrifugiert und zur Wägung gebracht.

Reagenslösung: 25 g $NH_4Cl$ und 10 g $(NH_4)_2HPO_4$ werden in 100 $cm^3$ Wasser gelöst und filtriert.

### b) Zentrifugieren des $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlages:

Der Niederschlag im Becherglas wird in einem Zentrifugenglas bei 1000 U/Minute etwa 10 Minuten zentrifugiert und gesammelt. Die im Becherglas zurückbleibenden Kristalle werden quantitativ mit $NH_3$-Lösung (1:20) und Gummiwischer in das Zen-

trifugenglas gespritzt und gleichzeitig der Niederschlag mit etwa 200 $cm^3$ derselben Lösung gewaschen. Die Chloridreaktion ist dann negativ. Mit Aceton erfolgt nun Trocknung und im Vakuumofen bei 60° C und 0,6 $kg/cm^2$ Vakuum wird nach etwa 1 Stunde Gewichtskonstanz erreicht. Aus dem so gewonnenen Magnesiumammoniumphosphat kann über eine Eichkurve direkt oder durch Umrechnung mit dem Faktor 0,09909 das Magnesium bestimmt werden.

Tabelle 3

| Einwaage der Substanzen | Mg gegeben (mg) | Auswaage des $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ (mg) | Mg gefunden (mg) |
|---|---|---|---|
| 100 $cm^3$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$-Lösg. | 50,0 | 512,8 | 50,80 |
| 100 $cm^3$ -"- | 30,0 | 301,2 | 29,85 |
| 100 $cm^3$ -"- | 10,0 | 95,2 | 9,45 |
| 252,4 mg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$-Subst. | 30,18 | 312,9 | 31,00 |
| 203,0 mg -"- | 20,07 | 199,0 | 19,70 |
| 102,3 mg -"- | 10,11 | 99,8 | 9,90 |

## 4. Die Trennung von Calcium und Magnesium:

Im natürlichen Urin werden sowohl Calcium als auch Magnesium ausgeschieden. Diese Stoffe sollen aber getrennt bestimmt werden. Das Problem der Trennung von Calcium und Magnesium gilt allgemein als schwierig.

Die Schwierigkeit der Trennung beider Metalle liegt nach W. M. Fischer (15) in Übersättigungserscheinungen. Das Calciumoxalat bildet leicht übersättigte Lösungen. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt bei 20° C 6 mg/Liter. In noch höherem Maße bildet aber das Magnesiumoxalat übersättigte Lösungen, obwohl seine Löslichkeit in Wasser nach H. u. W. Biltz (13) etwa 300 mg/Liter beträgt. Ein Überschuß an Ammoniumoxalat und ebenso ein Sieden der Mischung drücken jedoch die Übersättigung des Calciumoxalats so stark herab, daß eine fast vollständige Ausfällung des Calciumoxalats erreicht werden könnte. Aber auch die Lös-

lichkeit von Magnesiumoxalat wird dadurch so stark verringert, daß nur noch etwa 25 mg/Liter nach H. Lux (14) gelöst werden. Dadurch wird also bei der Fällung des Calciumoxalats das Magnesium "mitgerissen". Nun hat aber die Praxis gezeigt, daß das Magnesiumoxalat aus übersättigten Lösungen erst nach mehreren Stunden ausfällt. Man führt diese Erscheinung auf das Vorliegen von komplexen Verbindungen des Magnesiumoxalats zurück. Hält man zudem noch die Oxalationenkonzentration niedrig, so kann dadurch eine Ausfällung von Magnesiumoxalat verhindert werden. "Dies ist durch Regelung der Wasserstoffionenkonzentration zu erreichen. In saurer Lösung liegt die schwache Oxalsäure nur zum kleinen Teil als $C_2O_4^{--}$, im übrigen als $HC_2O_4^-$ und $H_2C_2O_4$, vor. Das Löslichkeitsprodukt von $CaC_2O_4$ ist klein genug, um in einer schwach sauren Lösung (pH=4) noch eine praktisch vollständige Ausfällung des Calcium zu bewirken" (H. Lux (14)). Eine Übersättigung an Calciumoxalat läßt sich noch vermeiden, indem man den Niederschlag mehrere Stunden bis zum Filtrieren bzw. Zentrifugieren stehen läßt (H. u. W. Biltz (13)). Die günstigste Fällungstemperatur liegt bei etwa 70° C - 80° C.

Der Vorgang der Trennung von Calcium und Magnesium verläuft nun so, daß zunächst in oben beschriebener Weise das Calcium als Calciumoxalat gefällt wird. Die Fällungstemperatur muß dabei genau eingehalten werden. Die Lösung bleibt nun mindestens 4 - 6 Stunden stehen. Der Niederschlag wird zentrifugiert und manganometrisch das Calcium bestimmt. Die zurückbleibende Flüssigkeit (das erste Waschwasser vom Waschen des Niederschlages kommt hinzu) wird nun zur Bestimmung des Magnesiums aufgefangen und ebenfalls nach der oben angegebenen Methode behandelt, (s. o. Abs. 3).

Zur Einstellung von Eichkurven haben wir uns Lösungen von $CaCO_3$ und $MgSO_4 . 7H_2O$ verschiedener Konzentrationen bereitet, wie dies aus folgender Zusammenstellung der Ergebnisse ersichtlich ist.
(Siehe Tabelle 4 auf der nächsten Seite)

## 5. Die Trennung von Calcium und Magnesium aus künstl. Urin:

Um die Verhältnisse beim natürlichen Urin mit den möglichen Einsalzeffekten soweit als möglich nachzuahmen, haben wir einen künstlichen Urin hergestellt. Nach v. Rauen (16) setzt sich der menschliche Harn (bezogen auf die Tagesmenge) im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen zusammen:

Tabelle 4

| Einwaage der Substanzen | | | Gegeben | | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ | Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CaCO_3$ (mg) | $MgSO_4 7H_2O$ (mg) | Ca (mg) | Mg (mg) | ($cm^3$) | (mg) | Ca (mg) | Mg (mg) |
| a) | 26,6 | | 10,65 | | 4,82 | | 9,70 | |
| | | 512,6 | | 50,54 | | 506,5 | | 50,18 |
| b) | 63,8 | | 25,54 | | 12,70 | | 25,60 | |
| | | 508,9 | | 50,17 | | 501,2 | | 49,66 |
| c) | 126,2 | | 50,53 | | 25,20 | | 50,90 | |
| | | 509,4 | | 50,22 | | 500,4 | | 49,58 |
| d) | 26,3 | | 10,53 | | 5,22 | | 10,50 | |
| | | 258,1 | | 25,44 | | 255,0 | | 25,26 |
| e) | 63,1 | | 25,26 | | 12,30 | | 24,80 | |
| | | 255,4 | | 25,18 | | 247,8 | | 24,55 |
| f) | 125,4 | | 50,21 | | 25,18 | | 51,30 | |
| | | 257,1 | | 25,35 | | 259,0 | | 25,66 |
| g) | 25,4 | | 10,17 | | 5,02 | | 10,10 | |
| | | 104,4 | | 10,29 | | 105,6 | | 10,46 |
| h) | 64,1 | | 25,66 | | 12,70 | | 25,60 | |
| | | 102,6 | | 10,11 | | 99,1 | | 9,81 |
| i) | 126,1 | | 50,49 | | 25,12 | | 50,70 | |
| | | 102,3 | | 10,08 | | 102,6 | | 10,16 |

Vgl. Abb. 6 und 7

| | | |
|---|---|---|
| NaCl | | 15 g |
| K | | 1,7-3,4 g |
| Ca | | 0,011-0,36 g |
| Mg | | 0,03-0,18 g |
| $NH_3$ | | 0,5-1,0 g |
| Fe | weniger als | 0,001 g |
| $SO_4$ (gesamt) | | 2,0-3,5 g |
| $PO_4$ | | 2,5-3,5 g |
| $NO_3$ | | 0,1 g |
| Gesamtstickstoff | | 10-17 g |
| Harnstoff | | 25-35 g |
| Harnsäure | | 0,2-1,0 g |
| Zitronensäure | | 0,15-0,3 g |
| Kreatinin | | 1,0-1,5 g |
| Oxalsäure | | 0,01-0,02 g |

Der von uns hergestellte künstliche Urin enthält folgende Substanzen:

| | |
|---|---|
| $Na_2HPO_4 . 2H_2O$ | 5,6258 g |
| $K_2SO_4$ | 1,8127 g |
| $MgSO_4 . 7H_2O$ | 2,0310 g |
| $CaCO_3$ | 0,6251 g |
| NaCl | 8,9016 g |
| KCl | 3,8197 g |
| Harnstoff | 20,0185 g |
| D-Glucose | 0,2501 g |
| Laktose | 0,1345 g |
| Zitronensäure | 0,2189 g |
| Albumin | 0,1120 g |
| Chloroform (zur Konservierung) | 10 $cm^3$ |

Tropfenweise HCl-konzentriert zur Einstellung des pH auf 6,1.

Demnach enthält der von uns bereitgestellte künstliche Urin folgende Ionen:

| | |
|---|---|
| $PO_4$ | 3,0000 g |
| $SO_4$ | 1,7905 g |
| $CO_3$ | 0,3742 g |
| Na | 4,9540 g |
| K | 2,8117 g |
| Cl | 7,2113 g |
| Mg | 0,200 g |
| Ca | 0,250 g |

Diese Substanzen wurden in 1 Liter reinem Wasser gelöst und zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt. Eine Zersetzung trat während der Versuchszeit nicht ein. Vor der Trennung von Calcium und Magnesium aus dem künstlichen Urin wurde durch Zusatz von 10 $cm^3$ einer 50%-igen Trichloressigsäure, enteiweißt. Die Lösung blieb etwa 1/2 Stunde stehen und wurde anschließend filtriert. Die Trennung und Bestimmung von Calcium und Magnesium weicht in keiner Weise von der für definierte Calcium- und Magnesiummengen, wie oben beschrieben, ab. Wir sehen deshalb von einer Wiederholung der Beschreibung der Analysenmethode ab.
Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 5

| Einwaage künstl. Urin ($cm^3$) | gegeben | | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ($cm^3$) | Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (mg) | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ca (mg) | Mg (mg) | | | Ca (mg) | Mg (mg) |
| 100 | 25,029 | 20,025 | 12,74 | 193,4 | 25,6 | 19,16 |
| 150 | 37,543 | 30,037 | 18,52 | 290,9 | 37,3 | 28,82 |
| 200 | 50,058 | 40,050 | 24,90 | 397,3 | 50,2 | 39,36 |
| 100 | 25,029 | 20,025 | 12,50 | 192,9 | 25,3 | 19,11 |
| 150 | 37,543 | 30,037 | 18,42 | 292,1 | 37,5 | 28,94 |
| 200 | 50,058 | 40,050 | 24,68 | 398,8 | 50,1 | 39,51 |

Vgl. Abb. 8, 9, 10 und 11

Für unsere Reihenbestimmungen von Calcium und Magnesium aus dem natürlichen Urin sind die so gefundenen Eichkurven sehr bequem. Sie gestatten uns, bei der Urinanalyse die jeweilige Calcium- und Magnesiumwerte zu bestimmen.

Die Trennung von Calcium und Magnesium aus dem natürlichen Urin erfolgt in genau der gleichen Weise wie für den künstlichen Urin und die definierten Calcium- und Magnesiummengen. Bei der Calciumbestimmung stellen wir zuerst den Verbrauch an n/10 $KMnO_4$-Lösung fest. Aus der Abb. 1 bzw. 3 bestimmen wir den zugehörigen Ca-Wert, der aber einem gefundenen Ca-Wert entspricht. Erst die Abb. 8 bzw. 9 gestatten uns den eigentlichen, d.h. den gegebenen Ca-Wert zu bestimmen; denn sie geben das Verhältnis Ca- gefunden zu Ca- gegeben (im

künstlichen Urin) an.

In gleicher Weise verfahren wir bei der Magnesiumbestimmung. Nachdem bei der Auswaage die $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$-Menge bestimmt wurde, wird der gefundene Magnesiumwert durch Multiplikation mit dem Faktor 0,099 ermittelt. Die Abb. 10 bzw. 11 gestatten uns jetzt, den gegebenen Magnesiumwert zu bestimmen.

Nach diesem Verfahren sind wir nun in der Lage, aus dem natürlichen Urin die jeweilige Calcium- und Magnesiumwerte über die Eichkurven des künstlichen Urins zu bestimmen. So sind alle Nebenreaktionen bzw. -erscheinungen, die bei der Calcium- und Magnesiumbestimmung auftreten können, erfaßt und mitberücksichtigt, da die Zusammensetzung des künstlichen Urins, insbesondere die der anorganischen Bestandteile, die allein die Einsalzeffekte hervorrufen, dem des natürlichen Urins entspricht.

## C. Experimenteller Teil II

### - Die Selbstversuche -

Zur Beurteilung der Resorption der Magnesiumsalze aus dem Intestinaltrakt wurde im Selbstversuch nach Einnahme von Magnesiumsalzen die Ausscheidung mit dem Urin analytisch verfolgt. Gleichzeitig wurde der Calciumspiegel des Urins bestimmt. Damit die gefundenen Magnesium- und Calciumwerte nicht durch Streuung zu sehr schwankten, mußte ich während der Versuchszeit eine tägliche Standardkost einhalten, die willkürlich gewählt wurde. Durch Bestimmung des normalen Calcium- und Magnesiumspiegels ohne Magnesiumeinnahme, ließ sich der "Nullwert" festlegen. Die anschließende perorale Magnesiumeinnahme gestattet uns somit, die resorbierte und durch die Nieren ausgeschiedene Magnesiummenge zu bestimmen. Die erhöhte Magnesiumausscheidung kann also nur aus dem Intestinaltrakt stammen. Für unsere Versuche wählten wir das Magnesiumchlorid $MgCl_2 . 6H_2O$, ferner das Magnesiumsulfat $MgSO_4 . 7H_2O$ in der täglichen Menge von 1 g Magnesium. Es wurden Kurz- und Langzeitversuche angestellt, um den Verlauf der Magnesiumausscheidung auch über längere Zeit verfolgen zu können. Da das Magnesiumsulfat zu den salinischen Abführmitteln gehört, mußte es durch Verteilung der gesamten Salzmenge auf mehrere Portionen während des Vormittags des Versuchstages eingenommen und durch Wahl von wenig Lösungswasser eine diarrhoeische Wirkung vermieden werden. Sie blieb durch diese Maßnahme tatsächlich aus. Das Magnesiumchlorid konnte in größeren Portionen zugeführt werden.

## 1. Die Untersuchung der renalen Magnesium- und Calcium-ausscheidung nach peroralen $MgCl_2$ und $MgSO_4$ Gaben:

In unserem ersten Teil der Selbstversuche wurde die Ausscheidung des Magnesiums und Calciums nach Einnahme von Magnesiumchlorid im Kurzzeitversuch festgestellt. Nach einer eintägigen Pause wurde mit der Einnahme von Magnesiumsulfat fortgefahren, wobei die Versuchszeit etwas länger gewählt wurde. Die tägliche perorale zugeführte Magnesiummenge betrug 1 g Magnesium in Form von 8,36 g $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ bzw. 10,13 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und 7 zusammengefaßt. Vg. auch Abb. 12 und 13.

### Zahlenwerte zur Mg- und Ca-Ausscheidung:

#### a) Magnesium

Mittel des Nullwertes, berechnet aus allen Nullwerten von beiden Versuchsreihen:

| Einzelwerte (mg Mg/Tag) | |
|---|---|
| | 109,2 |
| | 117,6 |
| | 129,5 |
| | 130,6 |
| Mittel: | 121,7 |

Mittel des Magnesiumgehaltes des 24-Stunden-Urins nach Einnahme von täglich 1000 mg Magnesium als $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$, berechnet aus allen Tageswerten mit Ausnahme des ersten Magnesium-Tages:

Einzelwerte (mg Mg/Tag):

| | |
|---|---|
| | 302,5 |
| | 308,5 |
| | 366,9 |
| | 382,4 |
| | 351,9 |
| | 383,0 |
| | 384,4 |
| | 394,5 |
| | 351,5 |
| | 348,7 |
| | 332,9 |
| | 362,7 |
| | 325,0 |
| | 357,9 |
| | 299,4 |
| | 298,9 |
| Mittel: | 346,9 |

Absolute Zunahme des Magnesiumgehaltes nach Einnahme des $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$:

$$\Delta\ Mg_{Absolut} = (346,9 - 121,7)\ mg\ Mg/Tag$$

$$= \underline{225,2\ mg\ Mg/Tag}$$

Relative Zunahme:

$$\Delta\ Mg_{Relativ} = \frac{225,2}{121,7} = \underline{225\%}$$

b) Calcium:

Mittel des Nullwertes, berechnet aus allen Nullwerten von beiden Versuchsreihen:

Einzelwerte (mg Ca/Tag):

242,4
236,4
317,9
329,1

Mittel: 281,4

Mittel des Calciumgehaltes des 24-Stunden-Urins nach Einnahme von täglich 1000 mg Magnesium als $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$, berechnet aus allen Tageswerten mit Ausnahme des ersten Magnesium-Tages:

Einzelwerte (mg Ca/Tag):

335,4
317,4
390,2
437,6
427,1
452,8
441,7
453,6
436,0
453,4
425,0
441,8
397,2
433,7
438,7
410,6

Mittel: 418,3

Absolute Zunahme des Calciumgehaltes nach Einnahme des $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$:

$$\Delta\ Ca_{Absolut} = (418,3 - 281,4)\ mg\ Ca/Tag$$

$$= \underline{136,9\ mg\ Ca/Tag}$$

Relative Zunahme

$$\Delta\ Ca_{Relativ} = \frac{136,9}{281,4} = 48,6\%$$

## 2. Diskussion der Ergebnisse der Ausscheidungsversuche:

Wie die Tabellen 6 und 7 sowie die entsprechenden Kurven Abb. 12 und 13 zeigen, steigt nach peroralen Einnahmen von täglich 1 g Magnesium als Magnesiumchlorid oder als Magnesiumsulfat der Magnesiumgehalt des 24-Stunden-Urins auf über das Doppelte des Nullwertes an. Die Streuung der Einzelwerte ist hinreichend klein, um diesen Effekt deutlich ohne Diskussion der Fehlerstatistik hervortreten zu lassen. Die Streuung der Einzelwerte ist nicht etwa durch die Analysenmethode ge-

geben wie unsere vorangegangenen analytischen Untersuchungen zeigten, sondern sind offenbar durch die schwierige Standardisierung der Ernährung, mögliche Freisetzungen des Magnesiums aus dem Skelettsystem als Depot, weniger durch Schwankungen der Menge des täglichen Urins gegeben. Jedenfalls läßt sich in den Tabellen 6 und 7 keine Korrelation der Höchstwerte der Magnesiumausscheidung mit der Urinmenge erkennen.

Im Falle des Magnesiumchlorids (Tabelle 7 und Abb. 13) finden sich von den täglich eingenommenen 1000 mg Magnesium im Mittel 346, 9 mg Mg im 24-Stunden-Urin wieder. Wir dürfen hieraus aber nicht schließen, daß nur diese Menge aus dem Intestinaltrakt dem resorbierten Anteil der eingenommenen 1000 mg Magnesium entspricht. Vielmehr zeigt der angestiegene Calciumgehalt des 24-Stunden-Urins, daß Magnesiumionen offenbar Calciumionen substituieren. Dieser Austausch dürfte, worauf der beträchtliche Magnesiumgehalt der Knochen und Zähne hinweist, zumindest hauptsächlich im Skelett stattfinden.

Nun werden entsprechend den Atomgewichten (Mg = 24; Ca = 40) 40 Masseneinheiten Calcium durch 24 Masseneinheiten Magnesium substituiert. Die zusätzliche renale Calciumausscheidung von im Mittel 136, 9 mg Ca täglich im Falle des $MgCl_2$-Versuches entspricht also einer Magnesiummenge von $\frac{24}{40}$ . 136, 9 mg Mg = 82, 2 mg Mg. Somit muß allein aus dem Anstieg des Magnesium- und Calciumgehaltes des 24-Stunden-Urins auf eine Resorption von

$$\frac{346,9 - 82,2}{1000} \cdot 100 \cong 43\%$$

geschlossen werden. Diese Zahl dürfte aber ein unterer Grenzwert sein, da ein Teil des Magnesiums mit der Galle ausgeschieden, ein anderer Teil ohne Substitution von Calcium im Organismus festgelegt wird.

Die Resorption des Magnesiums bei Einnahme von $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ beträgt etwa die Hälfte derjenigen des $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Das relativ große Anion $SO_4^{--}$ tritt nur in geringer Menge unter Ausbildung eines starken Membranpotentials durch die Darmwand. Dieser Tatsache verdankt das $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ seine Eignung als salinisches Abführmittel. Vielleicht kommt die Resorption des Magnesiums aus $MgSO_4$ nur durch Vermittlung anderer (kleinerer) Ionen z. B. $Cl^-$, also durch Vermittlung von NaCl, zustande.

Das leichte zeitliche Absinken der renalen Magnesium- und Calciumausscheidung (Abb. 13), liegt innerhalb der Streufehler und dürfte nicht systematisch sein.

Auffällig ist aber das relativ sehr langsame Abklingen des Magnesiumgehaltes des 24-Stunden-Urins, das sich auch in Abb. 13 wiederfindet. Es weist auf die Existenz eines Depots für Magnesium hin, das sich bei der täglichen Einnahme von Magnesium zu einer Gleichgewichtslage auffüllt und das sich nach Absetzen der zusätz-

lichen Magnesiumgaben langsam entleert und dem Gleichgewichtswert zustrebt, der durch den Nullwert, d. h. durch den mittleren Magnesiumgehalt der täglichen Nahrung gegeben ist. Dieses Depot ist natürlich im wesentlichen das Skelettsystem.

Wir haben versucht nach dem $MgCl_2$-Langzeitversuch das Depot-Magnesium durch Gaben von täglich 1 g Calcium als $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ beschleunigt freizusetzen. Zwar steigt dann (Abb. 13) die Calciumausscheidung an, doch läßt ein Vergleich von Abb. 12 und Abb. 13 keinen auffallenden Unterschied erkennen. Dieser zweifellos existierende Effekt ließ sich also unter diesen Versuchsbedingungen und bei der noch vorhandenen Streuung der Meßwerte nicht nachweisen.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß bei täglichen Magnesiumgaben von 1000 mg in Form des $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ bzw. des $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ eine beträchtliche Resorption aus dem Intestinaltrakt erfolgt. Als unterer Grenzwert ergibt sich im Falle des $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ eine Resorption von $\cong$ 40%, im Falle des $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ von $\cong$ 20%. Gleichzeitig tritt eine erhebliche Zunahme des Calciumgehaltes des 24-Stunden-Urins auf, die in Masseneinheiten ausgedrückt knapp ein Drittel, in Molen ausgedrückt nicht ganz ein Viertel des zusätzlich ausgeschiedenen Magnesiums erreicht.

## Zusammenfassung

Als Grundlage für unsere Untersuchungen über den Einfluß des Magnesiums auf den physiologischen Knochenabbau und insbesondere seinen Einfluß auf den pathologischen Knochenabbau wird in dieser Arbeit das Ausmaß der Resorption von peroral eingenommenen Magnesiumsalzen aus dem Intestinaltrakt untersucht.

Verwendet wurden die Salze der starken Säuren HCl und $H_2SO_4$ und zwar das $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und das $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$.

Die Resorption wurde im Sinne der Ermittlung eines unteren Grenzwertes durch Verfolgung des Magnesium- und Calciumgehaltes des 24-Stunden-Urins verfolgt. Zur exakten Messung dieser Größen wurde eine analytische Methodik ausgearbeitet und erprobt.

In Selbstversuchen wurde als unterer Grenzwert bei Einnahme von täglich 1000 mg Magnesium

als $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O \cong$ 40% Resorption

als $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O \cong$ 20% Resorption

gefunden.

Die zusätzliche Ausscheidung von Calcium mit dem Urin nach Magnesiumgaben konnte bestätigt werden. Sie erreicht in Molen ausgedrückt etwa ein Viertel der Magnesiumausscheidung.

Tabelle 6

| Versuchstag | perorale Mg-Aufnahme (g) | Tagesmenge Urin ($cm^3$) | Untersuchte Urinmenge ($cm^3$) | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ($cm^3$) | Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (mg) | gefunden | | Tagesausscheidung | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Ca (mg) | Mg (mg) | Ca (mg) | Mg (mg) |
| 1. | ----- | 1.420 | 200 | 17,02 | 157,2 | 34,3 | 15,5 | 242,36 | 109,19 |
| | | | 200 | 16,82 | 153,7 | 33,9 | 15,2 | | |
| 2. | ----- | 1.455 | 200 | 16,18 | 164,2 | 32,4 | 16,2 | 236,43 | 117,56 |
| | | | 200 | 16,32 | 162,5 | 32,6 | 16,0 | | |
| 3. | 8,365 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | 1.385 | 200 | 25,76 | 331,5 | 51,7 | 33,8 | 358,02 | 231,29 |
| | | | 200 | 25,74 | 323,2 | 51,7 | 33,0 | | |
| 4. | - " - | 1.490 | 200 | 26,28 | 459,0 | 52,8 | 46,8 | 393,36 | 349,40 |
| | | | 200 | 26,22 | 460,5 | 52,8 | 47,0 | | |
| 5. | - " - | 1.320 | 200 | 27,54 | 614,9 | 55,2 | 62,7 | 364,98 | 413,16 |
| | | | 200 | 27,64 | 613,7 | 55,4 | 62,5 | | |
| 6. | - " - | 1.445 | 200 | 25,45 | 511,4 | 50,7 | 52,0 | 366,30 | 377,14 |
| | | | 200 | 25,42 | 514,4 | 50,7 | 52,4 | | |
| 7. | ----- | 1.255 | 200 | 17,80 | 325,2 | 35,9 | 33,2 | 224,64 | 207,70 |
| | | | 200 | 17,65 | 323,3 | 35,7 | 33,0 | | |
| 8. | 10,14 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 990 | 200 | 32,32 | 469,9 | 65,0 | 47,8 | 322,98 | 236,11 |
| | | | 200 | 32,63 | 466,5 | 65,5 | 47,5 | | |
| 9. | - " - | 1.495 | 200 | 24,82 | 370,3 | 50,0 | 37,7 | 373,00 | 284,05 |
| | | | 200 | 24,74 | 376,2 | 49,8 | 38,3 | | |
| 10. | - " - | 1.410 | 200 | 25,74 | 394,0 | 51,8 | 40,1 | 365,89 | 281,29 |
| | | | 200 | 25,92 | 390,9 | 52,1 | 39,8 | | |

Fortsetzung der Tabelle 6

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11. | - " - | 1.340 | 200<br>200 | 28,16<br>28,32 | 328,6<br>326,1 | 46,6<br>47,2 | 33,6<br>33,2 | 314,73 | 224,61 |
| 12. | - " - | 1.190 | 200<br>200 | 29,32<br>28,32 | 431,6<br>420,7 | 58,9<br>57,2 | 44,2<br>42,9 | 344,50 | 298,82 |
| 13. | - " - | 1.150 | 200<br>200 | 21,22<br>21,72 | 303,1<br>298,1 | 42,7<br>41,9 | 30,3<br>30,4 | 301,73 | 221,16 |
| 14. | - " - | 1.310 | 200<br>200 | 26,02<br>24,82 | 374,3<br>368,4 | 50,5<br>52,2 | 38,1<br>37,5 | 328,81 | 247,59 |
| 15. | - " - | 1.080 | 200<br>200 | 32,06<br>32,44 | 372,5<br>370,6 | 64,5<br>65,2 | 37,9<br>38,2 | 349,92 | 206,74 |
| 16. | ----- | 2.040 | 200<br>200 | 16,14<br>16,04 | 184,4<br>182,7 | 32,5<br>32,3 | 18,8<br>18,6 | 331,29 | 191,20 |
| 17. | ----- | 1.350 | 200<br>200 | 20,50<br>20,10 | 194,2<br>189,4 | 41,2<br>40,6 | 19,9<br>19,3 | 247,09 | 182,79 |
| 18. | ----- | 1.340 | 200<br>200 | 20,90<br>20,88 | 164,6<br>167,5 | 42,3<br>42,3 | 16,8<br>17,1 | 283,41 | 113,90 |
| 19. | ----- | 1.220 | 200<br>200 | 23,12<br>22,90 | 161,7<br>163,8 | 46,6<br>46,1 | 16,5<br>16,7 | 284,26 | 101,26 |

Vgl. Abb. 12

Tabelle 7

| Versuchstag | perorale Mg-Aufnahme (g) | Tagesmenge Urin ($cm^3$) | Untersuchte Urinmenge ($cm^3$) | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ($cm^3$) | Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (mg) | gefunden | | Tagesausscheidung | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Ca (mg) | Mg (mg) | Ca (mg) | Mg (mg) |
| 1. | - - - - - | 1 510 | 200 | 20,20 | 162,8 | 49,2 | 16,6 | 617,42 | 129,02 |
| | | | 200 | 20,02 | 160,7 | 50,7 | 16,0 | | |
| 2. | - - - - - | 1 360 | 200 | 20,02 | 156,6 | 48,5 | 14,1 | 520,12 | 130,56 |
| | | | 200 | 18,38 | 150,9 | 47,8 | 13,3 | | |
| 3. | 2,380 | | 200 | 19,32 | 155,6 | 47,5 | 13,9 | 419,79 | 314,71 |
| | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | 1 280 | 200 | 20,20 | 161,2 | 48,6 | 14,4 | | |
| 4. | - " - | 1 200 | 200 | 20,60 | 168,0 | 51,7 | 15,3 | 335,44 | 302,34 |
| | | | 200 | 21,02 | 170,2 | 51,8 | 15,3 | | |
| 5. | - " - | 1 110 | 200 | 21,00 | 166,1 | 51,8 | 15,4 | 317,32 | 306,02 |
| | | | 200 | 21,10 | 170,1 | 52 | 15,5 | | |
| 6. | - " - | 1 120 | 200 | 32,88 | 266,8 | 80,8 | 24,2 | 299,18 | 288,88 |
| | | | 200 | 32,68 | 268,2 | 81,0 | 24,1 | | |
| 7. | - " - | 1 140 | 200 | 32,30 | 260,1 | 79,8 | 23,7 | 313,17 | 302,37 |
| | | | 200 | 32,22 | 260,2 | 79,8 | 23,7 | | |
| 8. | - " - | 1 210 | 200 | 33,20 | 272,9 | 83,8 | 24,8 | 427,12 | 311,80 |
| | | | 200 | 33,22 | 274,0 | 84,1 | 25,1 | | |
| 9. | - " - | 1 210 | 200 | 34,20 | 279,9 | 85,8 | 25,6 | 432,83 | 315,11 |
| | | | 200 | 34,22 | 282,2 | 86,2 | 25,8 | | |
| 10. | - " - | 1 180 | 200 | 34,34 | 281,3 | 86,3 | 25,7 | 441,73 | 314,31 |
| | | | 200 | 33,38 | 276,1 | 84,7 | 25,1 | | |
| 11. | - " - | 1 230 | 200 | 33,44 | 276,1 | 85,6 | 25,5 | 443,04 | 394,49 |
| | | | 200 | 33,70 | 278,2 | 85,2 | 25,4 | | |

Fortsetzung der Tabelle 7

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12. | - " - | 1.260 | 200<br>200 | 34,38<br>35,04 | 552,4<br>543,9 | 68,6<br>69,8 | 56,3<br>55,3 | 435,96 | 351,54 |
| 13. | - " - | 1.465 | 200<br>200 | 31,14<br>31,22 | 464,9<br>471,2 | 61,8<br>62,1 | 47,3<br>48,0 | 453,41 | 348,67 |
| 14. | - " - | 1.345 | 200<br>200 | 31,84<br>31,76 | 479,6<br>493,3 | 63,1<br>63,3 | 48,8<br>50,2 | 425,02 | 332,88 |
| 15. | - " - | 1.255 | 200<br>100 | 35,92<br>17,96 | 470,7<br>282,8 | 70,4<br>35,2 | 58,1<br>28,6 | 441,76 | 362,69 |
| 16. | - " - | 1.570 | 200<br>100 | 24,92<br>12,44 | 400,4<br>204,3 | 50,5<br>25,1 | 40,7<br>20,8 | 397,21 | 324,99 |
| 17. | - " - | 1.390 | 200<br>100 | 31,50<br>15,63 | 500,8<br>255,1 | 62,7<br>31,0 | 51,0<br>26,0 | 433,68 | 357,92 |
| 18. | - " - | 1.895 | 200<br>100 | 22,96<br>11,76 | 318,7<br>153,4 | 45,8<br>23,4 | 32,5<br>15,7 | 438,69 | 299,41 |
| 19. | - " - | 1.960 | 200<br>100 | 20,93<br>10,60 | 291,3<br>155,1 | 41,8<br>21,0 | 29,7<br>15,8 | 410,62 | 298,90 |
| 20. | 8,970 g<br>$CaCl_2 . 6H_2O$ | 1.845 | 200<br>100 | 31,58<br>15,29 | 229,3<br>118,5 | 62,7<br>30,5 | 23,4<br>12,2 | 580,25 | 220,47 |
| 21. | - " - | 1.385 | 100<br>100 | 19,72<br>20,05 | 99,2<br>107,6 | 39,3<br>40,0 | 10,1<br>11,0 | 548,46 | 146,81 |
| 22. | - " - | 1.755 | 100<br>100 | 16,04<br>15,93 | 59,2<br>64,6 | 31,9<br>31,8 | 6,0<br>6,6 | 552,26 | 110,56 |
| 23. | ----- | 965 | 100<br>100 | 15,34<br>14,98 | 92,2<br>95,3 | 30,5<br>29,8 | 9,4<br>9,7 | 303,79 | 91,67 |
| 24. | ----- | 970 | 100<br>100 | 15,68<br>15,45 | 86,1<br>89,8 | 31,3<br>30,8 | 8,8<br>9,1 | 305,37 | 86,81 |

Vgl. Abb. 13

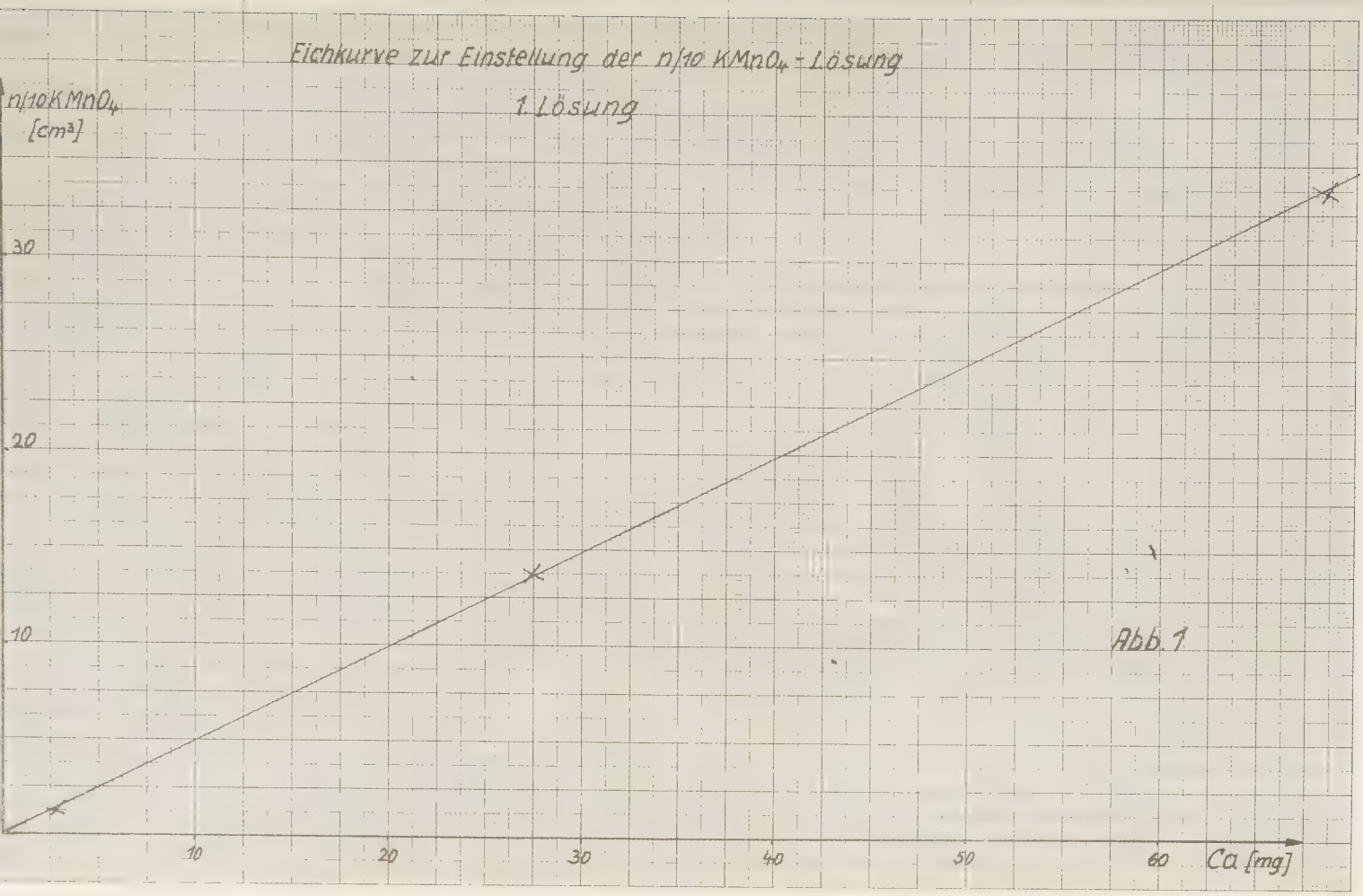
Eichkurve zur Einstellung der n/10 KMnO4 - Lösung
1. Lösung
n/10 KMnO4 [cm³]
30
20
10
10
20
30
40
50
60
Ca [mg]

Abb. 1

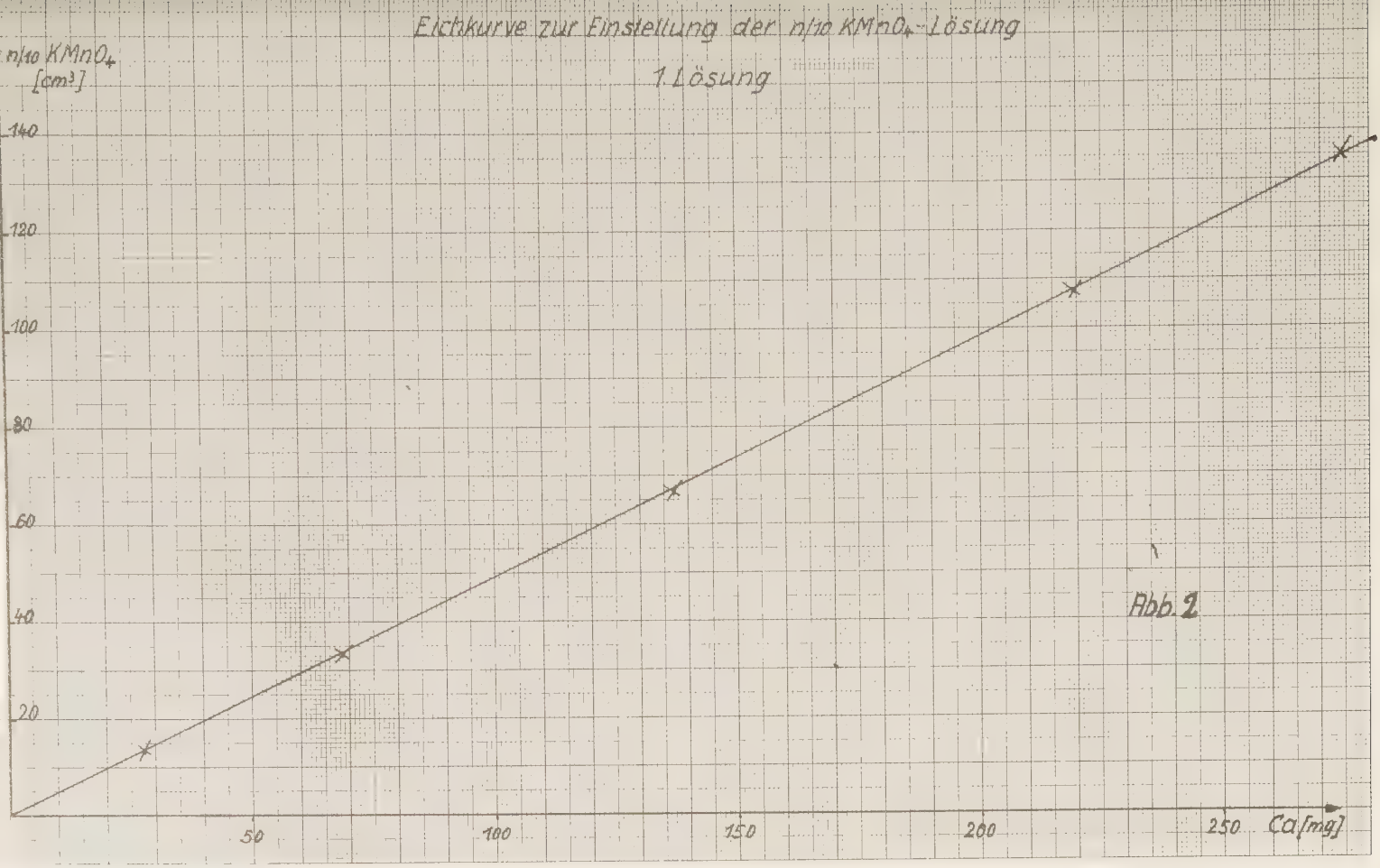
Eichkurve zur Einstellung der n/10 KMnO4-Lösung
1. Lösung
n/10 KMnO4 [cm³]
140
120
100
80
60
40
20
50
100
150
200
250
Ca [mg]

Abb. 2

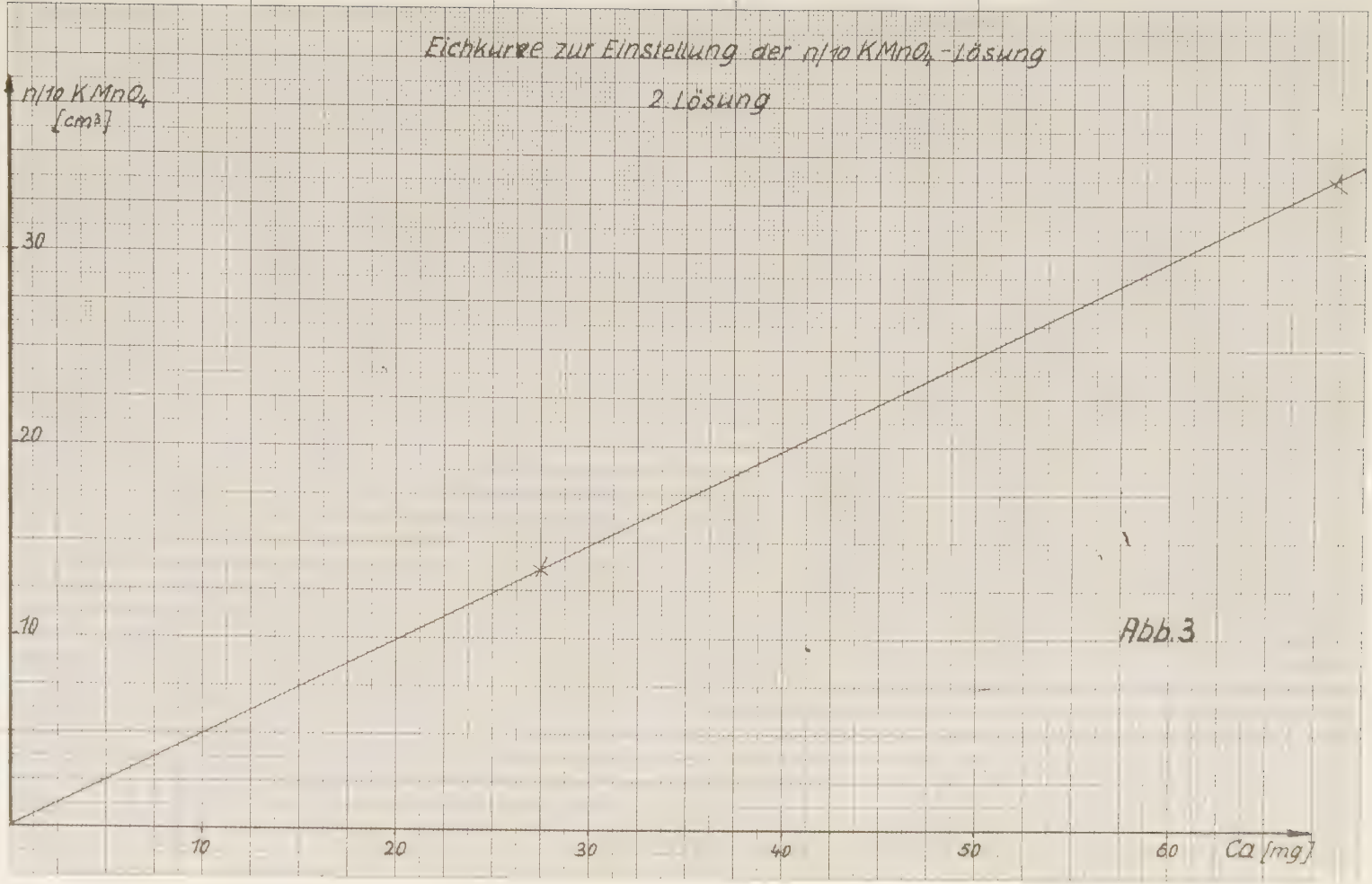
Eichkurve zur Einstellung der n/10 KMnO4 -Lösung
2. Lösung
n/10 KMnO4 [cm3]
30
20
10
10
20
30
40
50
60
Ca [mg]

Abb. 3

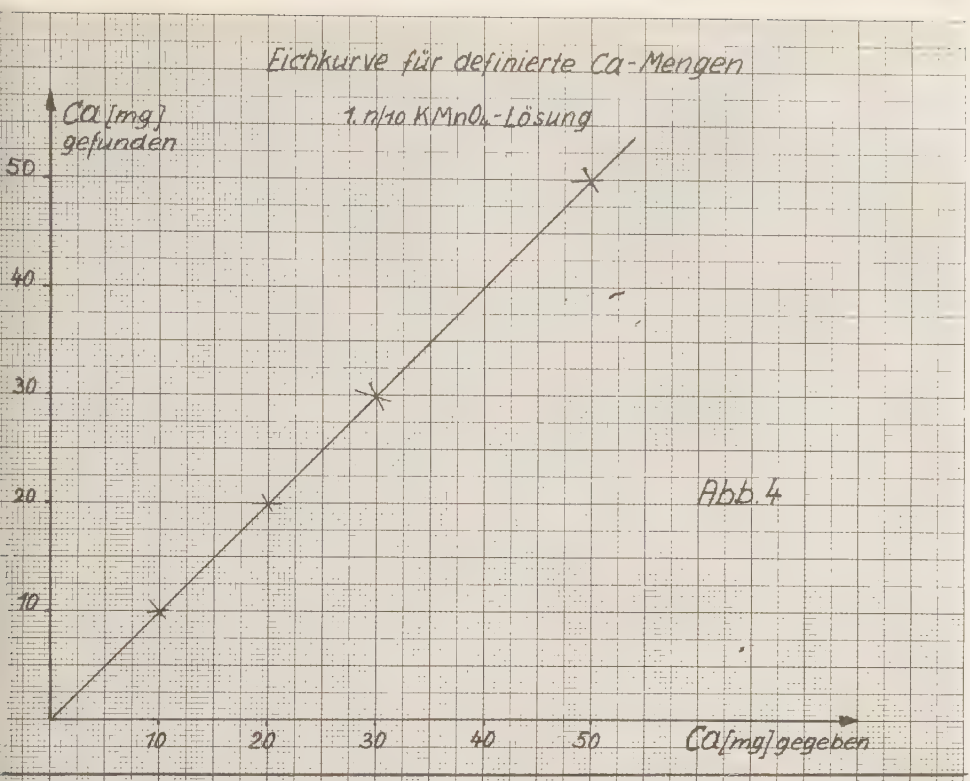
Eichkurve für definierte Ca-Mengen
1. n/10 KMnO4-Lösung
Ca[mg] gefunden
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
Ca[mg] gegeben

Abb. 4

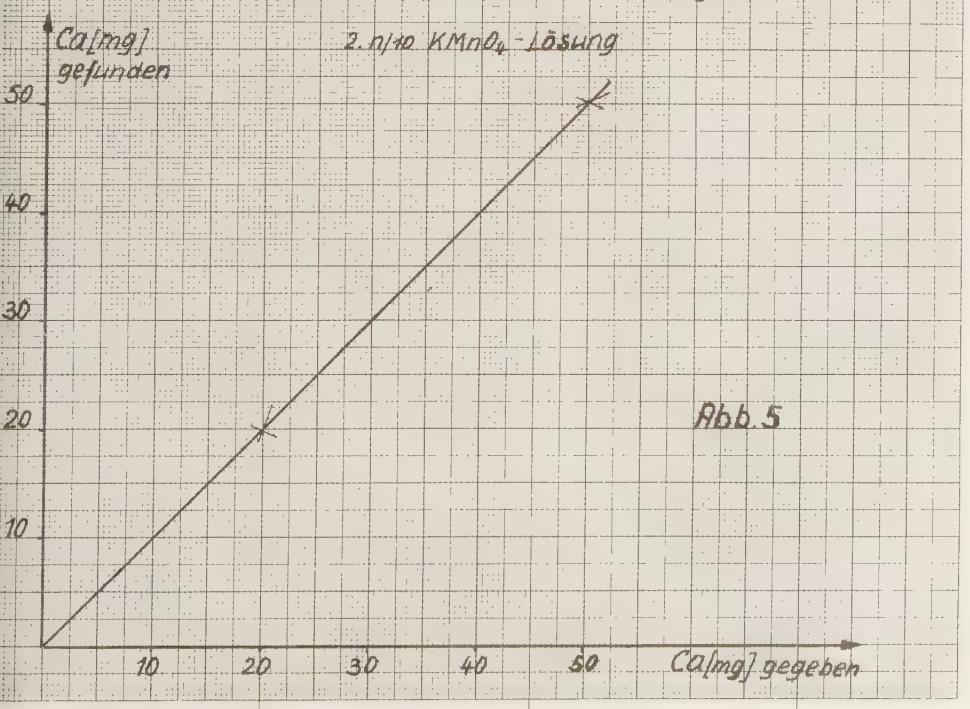
Eichkurve für definierte Ca-Mengen
2. n/10 KMnO4-Lösung
Ca[mg] gefunden
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
Ca[mg] gegeben

Abb. 5

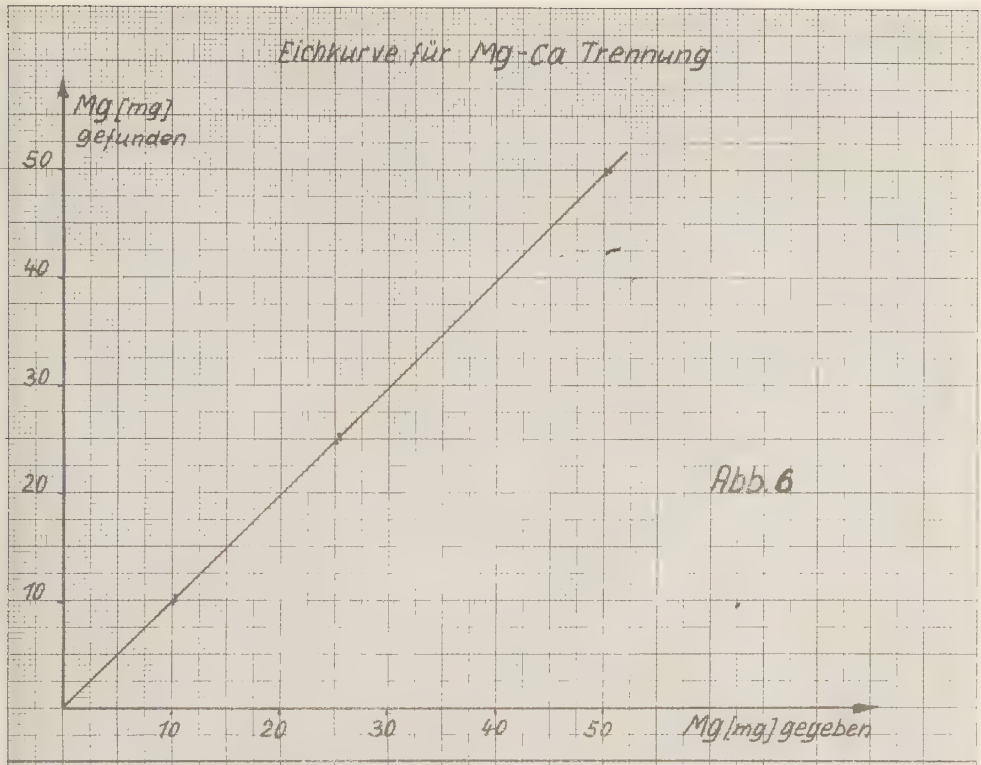
Eichkurve für Mg-Ca Trennung
Mg [mg] gefunden
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
Mg [mg] gegeben

Abb. 6

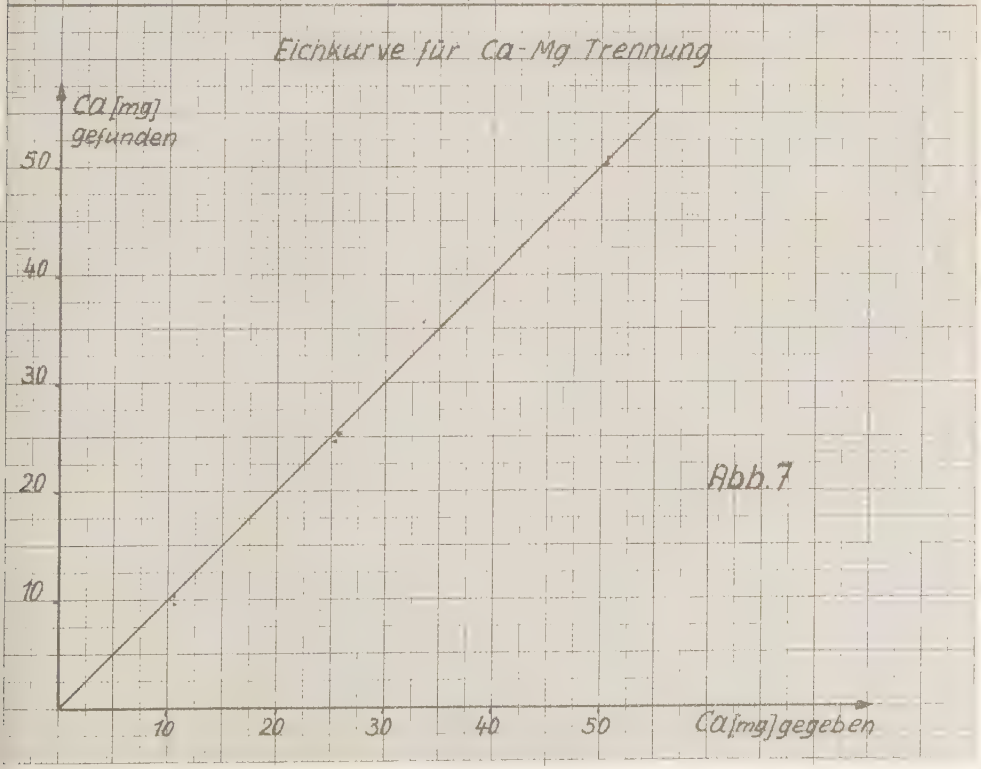
Eichkurve für Ca-Mg Trennung
Ca [mg] gefunden
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
Ca [mg] gegeben

Abb. 7

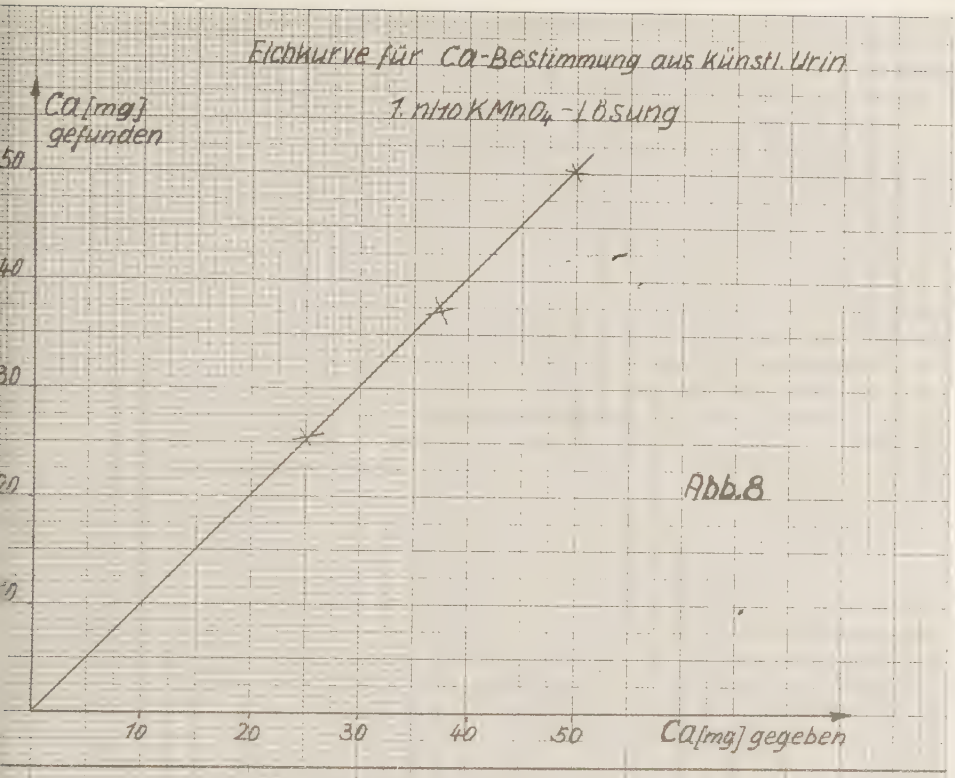
Eichkurve für Ca-Bestimmung aus künstl. Urin
1. n/10 $KMnO_4$-Lösung
Ca [mg] gefunden
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
Ca [mg] gegeben

Abb. 8

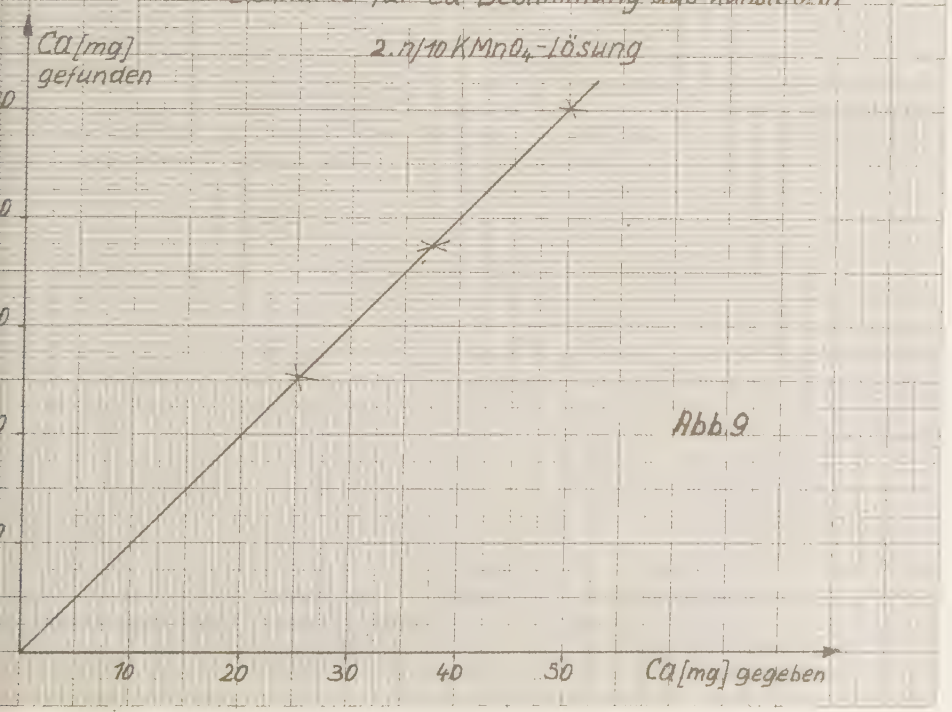
Eichkurve für Ca-Bestimmung aus künstl. Urin
2. n/10 $KMnO_4$-Lösung
Ca [mg] gefunden
10
20
30
40
50
Ca [mg] gegeben

Abb. 9

Eichkurve für Mg-Bestimmung aus künstl. Urin

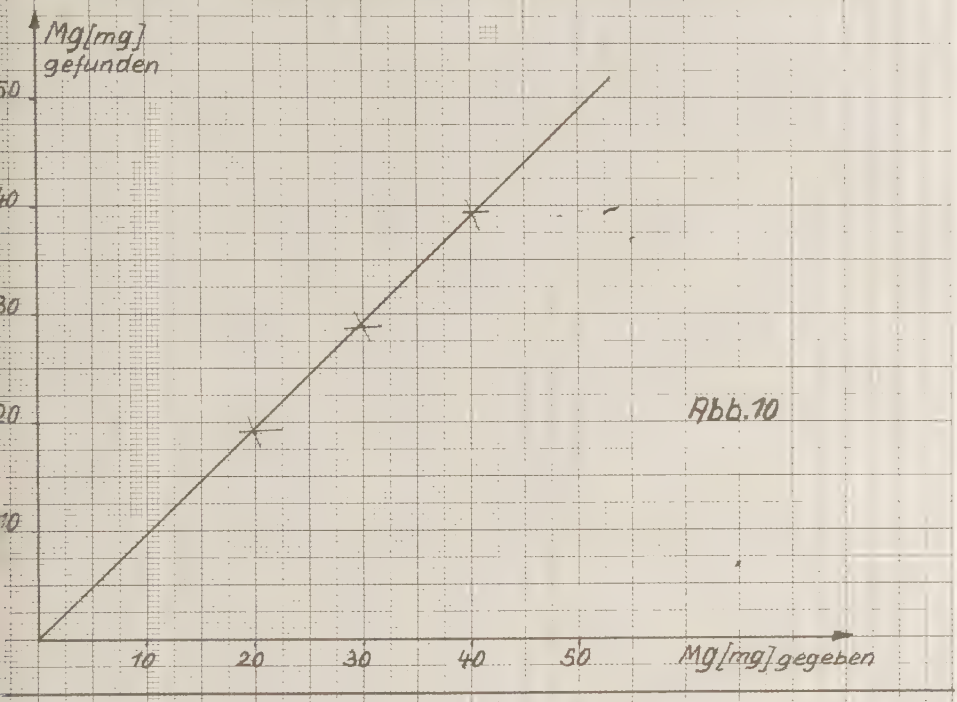


Abb. 10

Eichkurve für Mg-Bestimmung aus künstl. Urin

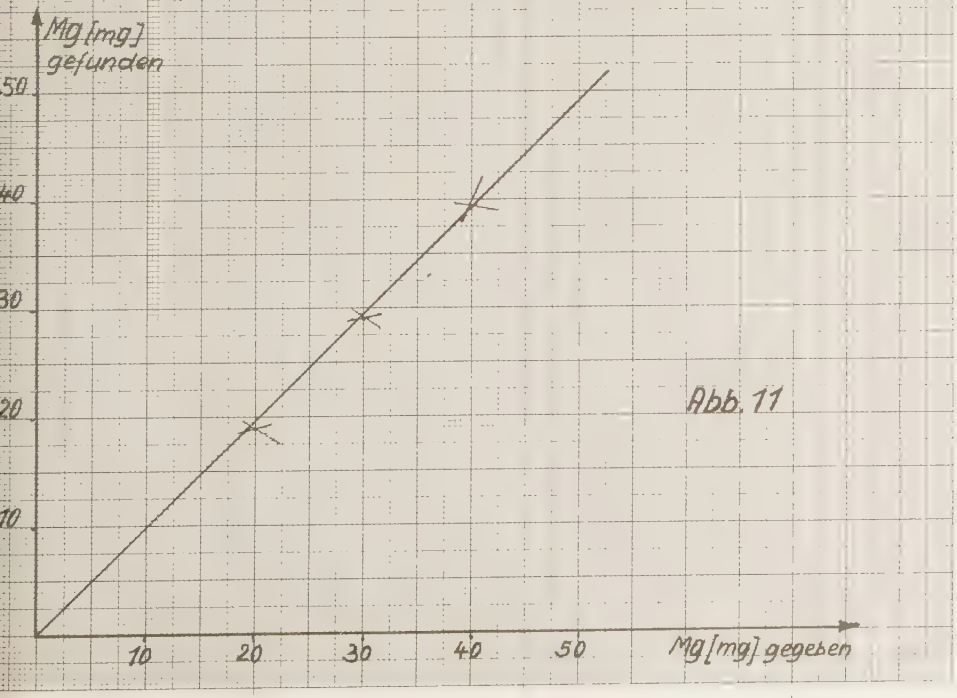


Abb. 11

24-Stunden-Urin-Analyse bei peroraler Mg-Aufnahme in Form von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

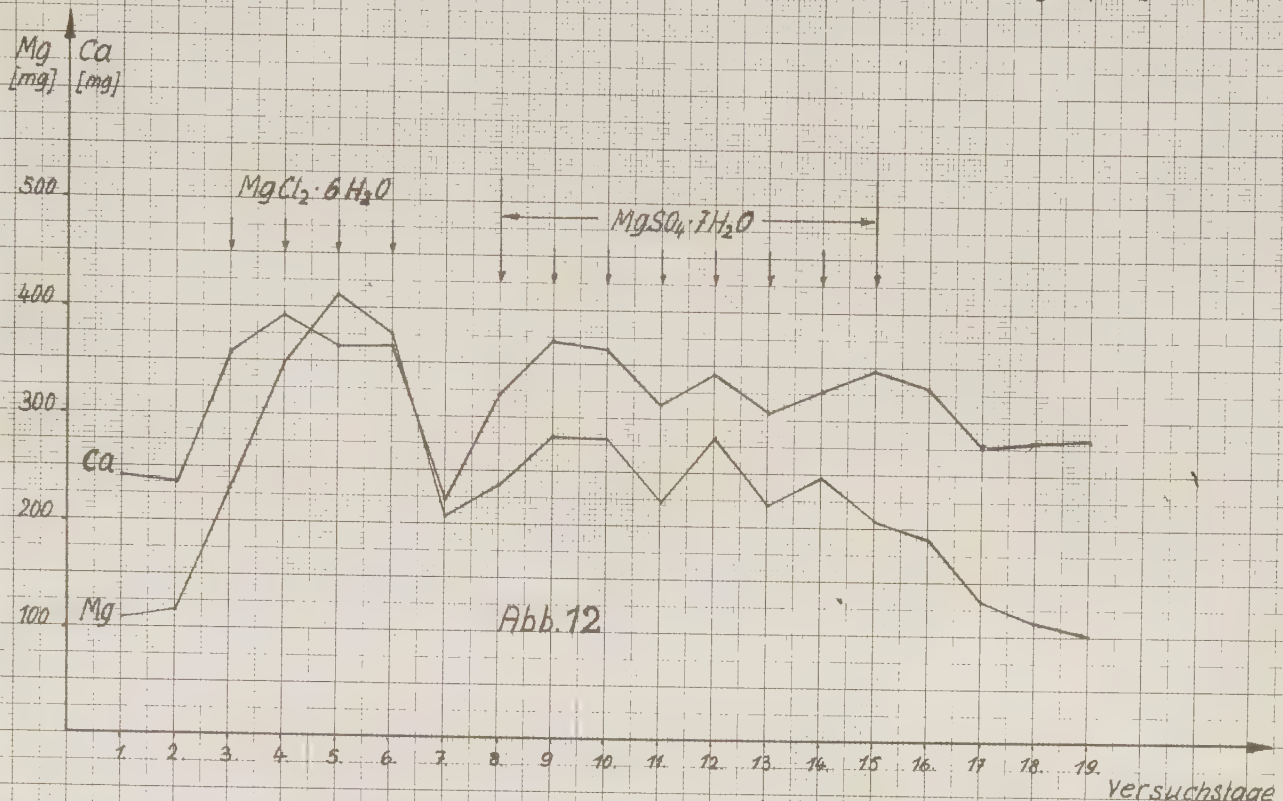


Abb. 12

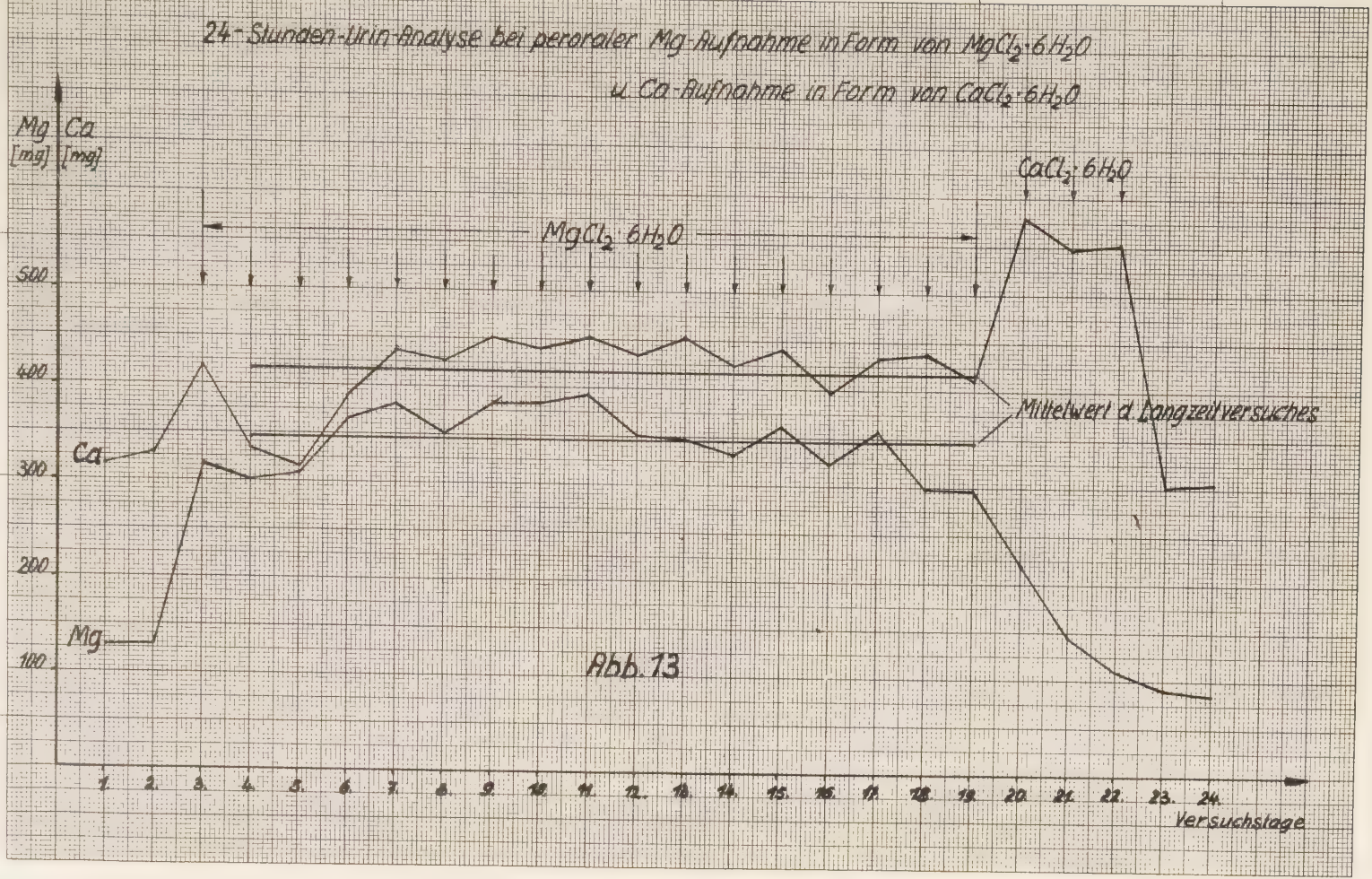
24-Stunden-Urin-Analyse bei peroraler Mg-Aufnahme in Form von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
u. Ca-Aufnahme in Form von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$
Mg [mg]
Ca [mg]
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
500
400
300
200
100
Ca
Mg
Mittelwert d. Langzeitversuches
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24.
Versuchstage

Abb. 13

## Literaturnachweis:


1. K. Lang: Ztsch. f. klin. Med. 122, 235, 1932

2. A. Knappwost: Persönliche Mitteilung.

3. Scholtz: Arch. f. exper. Path. 157, 133, 1930
Biochem. Z. 231, 135, 1931
(Zitat bei K. Lang (1)).

4. Zörkendörfer: Biochem. Z. 221, 33, 1930
(Zitat bei K. Lang (1)).

5. H. D. Cremer: Die chem. Untersuchung der Zähne,
Z. M. Khkd. Bd. 1.

6. H. Schönwolf: Erhebungen über den Magnesium- und Calcium-
gehalt menschl. Zähne.
Med. Diss. 1933 Würzburg.

7. Gassmann: Hoppe - Seylers Ztschr. f. Phys. -Chem. 185, 235, 1929.

8. E. Lehnartz: Einführung in die chem. Physiologie,
Springer - Verlag 1959, S. 513.

9. E. Letterer: Allg. Pathologie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1959
S. 301.

10. E. Lehnartz: Einführung in die chem. Physiologie,
Springer - Verlag 1959, S. 501.

11. K. H. Hackethal: Klin. Med. 27, 315, 1949

12. F. Hauschild: Pharmakologie und Grundlagen der Toxikologie,
G. Thieme - Verlag Leipzig, 1958

13. H. u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, 7. Auflage,
S. Hirzel - Verlag Stuttgart 1955.

14. H. Lux: Praktikum der quantitativer anorg. Analysen,
3. Auflage 1959

15. W. M. Fischer: Zitat bei H. u. W. Biltz (13), S. 157.

16. v. Rauen: Biochem. Taschenbuch, Springer-Verlag 1956, S. 848.

# Lebenslauf

Ich, Wilhelm Maier, wurde als Sohn des Landwirtes Michael Maier und der Eva geb. Schwald am 20. April 1924 in Neu-Pasua/Jugosl. geboren.

Von 1931 - 1936 besuchte ich die deutsche Volksschule in Neu-Pasua und von 1936 - 1942 das serbo-kroatische Realgymnasium in Semlin (Zemun) bei Belgrad. Im Oktober 1942 wurde ich zur Waffen-SS eingezogen und nach einjähriger Kriegsgefangenschaft im April 1946 entlassen. Anschließend besuchte ich die Notmittelschule für heimatlose Volksdeutsche in Eferding (Oberösterreich) und bestand am 24. 10. 1946 die Reifeprüfung. Im WS. 1947/48 und SS 1948 studierte ich an der Techn. Hochschule Darmstadt Elektrotechnik. Vom Nov. 1950 bis April 1953 absolvierte ich die Lehre als Zahntechniker. Am 14. 8. 1954 ging ich mit Magda Staufenberger die Ehe ein. Vom SS 1955 bis SS 1960 studierte ich an der Universität Tübingen Zahnmedizin und erhielt am 13. 12. 1960 die Bestallung als Zahnarzt.